

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-253975  
(P2002-253975A)

(43) 公開日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 3 L 0 5 1
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 C 0 8 0
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/06	M 4 D 0 4 8
	Z A B	37/02	3 0 1 P 4 G 0 5 9
B 0 1 J 21/06			3 0 1 E 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-58917(P2001-58917)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構ベンチャー企業支援型地域コンソーシアム委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 501085566

八戸工業高等専門学校長  
青森県八戸市大字田面木字上野平16番地1号

(71) 出願人 591269712

アンデス電気株式会社  
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2-672

(74) 代理人 100090619

弁理士 長南 満輝男 (外2名)

最終頁に続く

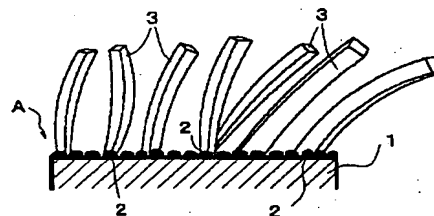
(54) 【発明の名称】 有機金属化合物を用いた酸化物光触媒材料およびその応用品

(57) 【要約】

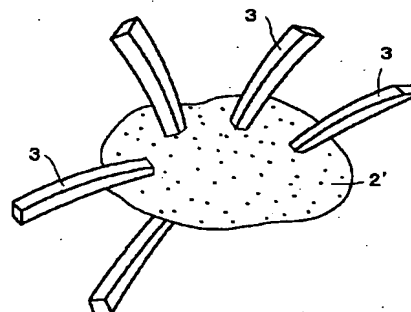
【課題】 高活性な光触媒機能を得られる酸化物光触媒材料を提供する。

【解決手段】 有機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶3を前記結晶核2より成長させる。結晶核2より成長させた酸化チタン結晶3の結晶形状は柱状を成し、高活性な光触媒機能を得られる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の結晶核から成長した酸化チタン結晶の形状が柱状を成し、該柱状結晶を前記結晶核より少なくとも一つ以上成長させて光触媒薄膜とした高活性な光触媒機能を有する酸化物光触媒材料。

【請求項2】 有機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、又は結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を塗布し、これを固化、熱処理して上記酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させたことを特徴とする請求項1記載の酸化物光触媒材料。

【請求項3】 上記柱状結晶が結晶核の成長方位と同一方向に成長したものであることを特徴とする請求項2記載の酸化物光触媒材料。

【請求項4】 上記結晶核が粉体であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項5】 上記結晶核が単結晶であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項6】 上記結晶核が多結晶、セラミックス、結晶化ガラス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のうちの何れか一つであることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項7】 上記結晶核として、物理的蒸着法により形成した結晶膜を用いることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項8】 上記結晶核として、化学的蒸着法により形成した結晶膜を用いることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項9】 酸化チタンを成長させる結晶核の材料の種類によらず、その大きさが1nm～350nmであることを特徴とする請求項1～8の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項10】 請求項1～9の何れか1項記載の酸化物光触媒材料を使用して清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等を発揮することを特徴とする酸化物光触媒材料応用品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化物光触媒において、特に高活性な光触媒機能が得られる酸化物光触媒材料とその応用品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンに代表される酸化物光触媒はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により光触媒機能を発現することが従来から知られている。その発現機構は、光励起により伝導帯に電子を生じ、価電子帯に正孔を生じることに起因し、電子の強い還元作用、正孔の強い酸化作用により、光触媒に接触してくる有機物や窒素酸化物を水や炭酸ガスなどに分解するものであり、防汚、防臭、抗菌機

能等を有している。

【0003】このような酸化物光触媒の防汚、防臭、抗菌機能等を利用した環境浄化方法、装置が現在注目されている。つまり昨今の水質汚染、大気汚染等の環境汚染問題に起因するものである。このような実情において、環境浄化方法の高性能化かつ高効率化を図るためには、酸化物光触媒自体の光触媒機能の高活性化が求められている。

【0004】従来においては酸化物光触媒材料は通常粉末状で用いられており、取り扱いが非常に難しく、環境浄化装置に組み込むのは困難であった。粉末状の酸化物光触媒を固定化するために、粉末状の酸化物光触媒を有機バインダーと混合して基材上に塗布し、それを常温下または加熱して固定させることも考えられるが、この方法では有機物が酸化物光触媒表面の一部または大部分を覆ってしまうため、光触媒機能は粉末そのものに比べ、著しく不活性化するという欠点があった。さらに光触媒機能によって有機物が分解されてしまうため、被膜強度が劣化し、粉末が次第に脱落してしまうという耐久性に係るもう一つの大きな問題もあった。光触媒機能は、光触媒体が表面に露出して初めて機能を発揮するものであり、無機バインダーで粉末状の酸化物光触媒を固定化した場合、粉末の脱落という欠点は克服されるが、酸化物光触媒の一部をバインダーが覆うため、光触媒機能に有効な表面の面積が減少し、光触媒機能が著しく低下してしまうという問題は改善されることはない。

【0005】上記した粉末状酸化物光触媒の問題点を解決するものとして、特開平8-266910号公報、特開平9-192498号公報等に開示される真空蒸着法、特開平8-309204号公報、特開平11-12720号公報等に開示されるスパッタリング法、特開平7-100378号公報、特開平10-180118号公報等に開示されるゾルーゲル法などが提案されている。これらの先行技術により、上記した粉末状酸化物光触媒の問題点は解決され、良好な光触媒機能が得られているが、高活性化という点からは満足のものではない。

【0006】また上記したように、光触媒機能は光が照射される光触媒体表面で起こるものである。このため、光触媒機能の高活性化を目的に光触媒体の表面状態を制御する技術、あるいは光触媒体表層部の結晶を制御する技術が従来から知られている。光触媒体の表面状態を制御する技術として特開平9-57912号公報、特開平10-36144号公報、特開平10-57817号公報および特開平10-231146号公報等が開示されている。これら先行技術に開示される基本構成は、ガラス基板の表面に直接あるいはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面に酸化ケイ素を形成したものである。

【0007】これら先行技術は酸化ケイ素膜を多孔質に形成したり、酸化チタン膜やガラス基板に微細加工を施

すことにより表面上に凹凸を設けることで、光触媒機能を高める工夫をしている。すなわち、表面に微細な凹凸を形成することで光触媒体が露出する表面の面積が増大し光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は見られない。また基板の加工、膜の加工、下地層の挿入などコスト面でも問題がある。

【0008】光触媒体表層部を構成する結晶を制御する技術として特開平2000—288403号公報が開示されている。この先行技術に開示される基本構成は、酸化チタンがアナターゼ型の結晶であり、その表層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち、30%以上の結晶粒の形状が、楕円形又は半楕円形であることを特徴としたものである。そして楕円形又は半楕円形の酸化チタンの結晶を形成することで高活性な光触媒機能が得られるというものである。これは、結晶粒を楕円形又は半楕円形にすることで、光触媒体の露出する表面の面積が増加し、光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は見られない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術においては、各種作製方法により形成された酸化物光触媒、また光触媒体表面状態の制御および光触媒体の表面層部を構成する結晶を制御することで形成した酸化物光触媒はそれぞれ良好な光触媒機能を示しているが、更に高活性な光触媒機能を有する酸化物光触媒が求められている。

【0010】本願発明者等はこのような従来事情に鑑み、結晶形状の制御による酸化物光触媒の高活性化に主眼を置き、CVD法、PVD法等の各種製法ならびに有機金属化合物を用いたゾル—ゲル法により酸化物光触媒の作製について鋭意検討した。その結果、CVD法またはPVD法などの各種製法より作製した結晶核を有機金属化合物から成るゾル溶液中にいれ、または前記結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させることにより、その結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶を成すことで高活性な光触媒機能が得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は請求項1記載のように、基板上の結晶核から成長した酸化チタン結晶の形状が柱状を成し、該柱状結晶を前記結晶核より少なくとも一つ以上成長させて光触媒薄膜としたことを要旨とする。

【0012】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の酸化物光触媒材料は、CVD法、PVD法等の各種製法ならびに有機金属化合物を用いたゾル—ゲル法により酸化物光触媒を作製したものであり、有機金属化合物のゾル溶液中にCVD法、PVD法等の各種製法に作製した結晶核を入れ、又は前記結晶核中に有機金属化合物のゾル溶

液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させることを特徴とする。ここで、固化とは単に熱乾燥させても、他の熱成分を加えても、水を加えてゲル化しても良い。

【0013】上記本発明の酸化物光触媒において、ゾル溶液中に投入する結晶核またはゾル溶液を塗布する結晶核は、粉体、単結晶、多結晶、セラミックス、結晶化ガラス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでも良い。また、結晶核として、CVD法、PVD法で作製した結晶膜を用いてもかまわない。また、これらの酸化チタン結晶を成長させる結晶核は、その結晶核物質の種類にかかわらず、その大きさは1nm〜350nmであると良い。

【0014】上述したように本発明は、有機金属化合物から成るゾル溶液を固化、熱処理することにより結晶核から酸化チタン結晶を成長させることを特徴としている。該結晶核より成長させた酸化チタン結晶の形状は柱状であり、少なくとも結晶核上に一つ以上の柱状結晶を成長させること、該結晶核とその上に成長させる柱状結晶が同一方位に成長することを特徴としている。本発明において、酸化チタン結晶の形状が柱状とは、角柱状、円柱状、棒状等を含み、また該柱状結晶は鉛直方向に真っ直ぐに伸びるもの、傾斜状に伸びるもの、湾曲しながら伸びるもの、枝状に分岐して伸びるもの、柱状結晶が複数本成長する途中で融合したもの等を含む。

【0015】酸化物光触媒において、上記の結晶形状、すなわち有機金属化合物のゾル溶液中にCVD法、PVD法等の各種製法に作製した結晶核を入れ、又は該結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して柱状結晶を成す酸化チタン結晶を該結晶核より成長させることにより光触媒機能の高活性化が図れる。

【0016】また本発明に係る酸化物光触媒材料を使用して清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等を発揮する各種応用製品を提供することができる。該応用製品の具体例としては、例えば空気清浄器、脱臭機、冷暖房機等の各種空調機器あるいは清水器や水質浄化機器などの環境浄化装置といった各種製品をあげることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明についてさらに詳細に説明する。図1(a)、(b)は本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の模式図を示す。図1(a)は、ガラス、金属または網目状構造を有する繊維等の各種の基板1上に、CVD法またはPVD法により作製した結晶膜を結晶核2として用いた場合の酸化チタン結晶（柱状結晶）3の成長模式図、図1(b)は、結晶核2'として粉体を用いた場合の酸化チタン結晶（柱状結晶）3の成長模式図である。図2は本発明に係る酸化物光触媒の実施形態の一例の電子顕微鏡写真を示す。本発明に係る酸化物光触媒材料は上述したように、高活性な光触媒機能を示す酸化物光触媒作製という技術課題を解決するべく、結晶形状の制御による酸化物光触媒の高活

性化に主眼を置き、そしてCVD法、PVD法等の各種製法ならびに有機金属化合物を用いたゾルーゲル法により酸化物光触媒の作製に着目し、その結果、有機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、又は結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して結晶形状が柱状を成す酸化チタン結晶を該結晶核より成長させることで光触媒機能の高活性化を実現したものである。

【0018】図1(a)、(b)に示すように、本発明の酸化物光触媒は、基板1上の結晶核2から少なくとも一つ以上の柱状の酸化チタン結晶(柱状結晶)3を成長させることを特徴としている。また、図2の電子顕微鏡写真から、柱状の酸化チタン結晶が形成されているのが明確に確認できる。ここで見られるように、柱状結晶とは角柱、円柱状等の結晶形状、または枝分かれした樹枝状の結晶形状、柱状結晶が複数本成長する途中で融合した形状などを含んでいる。

【0019】結晶核2から成長させる酸化チタン結晶3は有機金属化合物から成るゾル溶液により作製したものである。通常、結晶核と成る物質が存在しない状態で、有機金属化合物から成るゾル溶液を基板上に塗布し、固化、熱処理を施した場合、形成される酸化チタン結晶は粒状である。これに対して本発明の酸化物光触媒は基板1に対して縦方向に成長した特異な結晶形状すなわち柱状結晶を形成する。酸化チタン結晶作製法におけるゾル溶液の固化過程で結晶化させた場合には、その時点で既に柱状結晶が形成されており、後の熱処理過程で残留有機物の蒸発とともに熱処理前の結晶形状と相似形の柱状酸化チタン結晶3が形成されることは確認済みである。また、ゾル溶液の固化過程でゲル化させ、熱処理を施し、有機物と逃散させた場合についても柱状の酸化チタン結晶は形成されるが、その光触媒機能はあまり良くない。したがって、ゾル溶液の固化過程で結晶化させることが望ましい。結晶核から成長する結晶形状が柱状を成す理由については明らかではないが、酸化チタン結晶の成長過程において、結晶成長を促す種結晶すなわち核となる結晶の存在の有無が形成される酸化チタンの結晶形状に大きく影響することは明らかである。また、このことから結晶核2上に形成される酸化チタン結晶3が、ほとんど結晶核2の方位と同方向に成長していることも観察されている。ただし、傾度は少ないが極まれに結晶核と異なった方位に成長するものもあることは確認済みである。

【0020】光触媒機能は光触媒表面で起こるということは上述のとおりである。本発明で得られた柱状結晶3は酸化物光触媒材料A表面において無数存在し、図1(a)に示すように基板1に対して大部分が縦方向に形成されているため、粒状の結晶と比較して、光触媒機能に寄与する光触媒表面の露出する面積が増大することは明らかである。このような理由から光触媒機能が高活性化すると考えられる。また、同様の理由により基板1に

対し、横方向に成長した柱状結晶が多く存在すると、その割合で光触媒機能が低下することもわかっている。

【0021】酸化チタン結晶3を成長させる結晶核2は、特異な結晶形状を形成するために大きな影響を及ぼしていることは上述のとおりである。この結晶核2の種類は単結晶、多結晶、粉体、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでもかまわない。ここに挙げる結晶核を有機金属化合物のゾル溶液に入れ、またはこの結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を塗布し、固化、熱処理した場合についても、結晶核から柱状結晶を成す酸化チタン結晶が得られることは実証済みである。

【0022】また、CVD法またはPVD法により基板1上に結晶膜すなわち結晶核を作製し、上記と同様の方法で酸化チタン結晶を成長させても、結晶核から柱状結晶を成す酸化チタン結晶が得られることは実証済みである。

【0023】酸化チタン結晶3を成長させる結晶核2の大きさは以下の理由により、1nm～350nmに限定すると良い。すなわち、結晶核が1nmより小さいと結晶核の微細化により、結晶核上に成長する酸化チタン結晶がその影響を受けずに成長することが考えられる。また結晶核が350nmより大きくなっても、結晶核の粗大化によって同様のことが考えられる。すなわち、酸化チタン結晶が柱状結晶を成すために有効な結晶核の大きさは1nm～350nmであることがいえる。

【0024】上述のような結晶の形状、すなわち有機金属化合物のゾル溶液を固化、熱処理し、結晶核から柱状結晶を形成することによって、高活性な光触媒機能を発現する酸化物光触媒を得ることができる。そして、本発明の酸化物光触媒材料は紫外線光源と共に筐体に組み込み空気を循環することにより臭い成分、有害成分を分解し、空気の清浄を効率的に行い得ることは確認済みである。また、その他にも水の浄化、脱臭、抗菌、殺菌を目的とする環境浄化装置に応用ができることも実験により確認済みである。

【0025】

【実施例】以下、実施例について説明する。中性洗剤、イソプロピルアルコール、純水で洗浄処理を施した無アルカリガラスを基板1として用い、その基板1表面において、有機金属化合物から成るゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核に有機金属化合物から成るゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核2上に酸化チタン結晶3を形成した。

【0026】有機金属化合物から成るゾル溶液の調整方法としては、ブタンジオール：45g、H<sub>2</sub>O：0.6g、硝酸：0.4gを混合し、この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド(以下TTIPと記す)5gを攪拌しながら滴下し、その後4時間常温にて攪拌した。

【0027】このようにして得られたゾル溶液に各種作製法により作製した結晶核を入れ、または各種作製法により作製した結晶核に前記のようにして得られたゾル溶

液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に酸化チタン結晶を形成した。固化は乾燥機中で到達温度150℃、保持時間2時間の条件で行った。熱処理は電気炉中で昇温速度10℃/min、到達温度550℃、保持時間2時間の条件で行った。

【0028】このようにして得られた酸化物光触媒材料を試料とし、光触媒機能の評価として、有害物質であるアセトアルデヒドの分解試験を実施した。試験方法は、まず作製した酸化物光触媒材料を20リットルのガラス製容器に入れ、容器内を人工空気で置換したのち、アセ

トアルデヒドガスを20ppmとなるように容器内に注入する。次に、ブラックライトで酸化物光触媒を照射し、アセトアルデヒド濃度が1ppm以下になるまでの時間をガスモニターにて測定した。

【0029】また、上記試料における酸化物光触媒の結晶構造解析をX線回折により行った。酸化物光触媒の表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)にて行った。表1に、実施例と比較例における実験条件を示す。

【0030】

【表1】

	結晶核の種類	ゾル溶液担持の有無
実施例1	酸化チタン粉末	有
実施例2	スパッタリング法による酸化チタン結晶膜	有
実施例3	噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜	有
比較例1	—	有
比較例2	スパッタリング法による酸化チタン結晶膜	無
比較例3	噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜	無

【0031】実施例1は酸化チタン粉末と結晶核として0.5min/回、基板温度450℃、噴霧回数200回で行った。

用いた。上記のようにして調整したゾル溶液中にこの結晶核を入れ、または前記ゾル溶液をこの結晶核に塗布し、上記のようにして酸化チタン結晶を成長させた。酸化チタン粉末の調整方法としては、TTIP:7g(0.025mol)を、1-プロパノール50mlに溶かした溶液を常温で蒸留水にかき混ぜながらゆっくり滴下し、滴下後1時間攪拌し、吸引ろ過を施して110℃で一昼夜乾燥した。乾燥したものを乳鉢で粉砕し600℃で2時間、電気炉により熱処理を施した。

【0032】実施例2は、結晶核としてスパッタリング法により作製した酸化チタン結晶膜を用い、この結晶膜上にゾル溶液を塗布して酸化チタン結晶を成長させた。スパッタリング法による結晶膜の作製条件としては、使用ターゲット純度99.995%以上の金属チタン、印加電力1500W、スパック圧力10.0Pa、アルゴンと酸素の流量比20sccm対20sccm、基板温度200~300℃、成膜時間3時間である。このようなスパッタリング法により得られた結晶膜は表面観察により、大きさ10nm~60nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0033】実施例3は、結晶核として噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜を用い、この結晶膜上にゾル溶液を塗布して酸化チタン結晶を成長させた。噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜の作製方法として、原料溶液の調整はチタンテトライソプロポキシド(TTIP)にアセチルアセトン(Hacac)をmol比(Hacac/TTIP)1.0で添加し、イソプロピルアルコールで希釈、攪拌した。成膜条件は、噴霧圧力0.3Mpa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間

噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜は表面観察により、大きさ30nm~100nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0034】比較例1は、結晶核のない状態でゾル溶液をガラス基板上に塗布し、酸化チタン結晶を作製したものである。

【0035】比較例2は、スパッタリング法により酸化チタン結晶膜を作製したものであり、作製後にゾル溶液を担持しないものである。スパッタリング法による結晶膜の作製条件としては、使用ターゲット純度99.995%以上の金属チタン、印加電力1500W、スパック圧力10.0Pa、アルゴンと酸素の流量比20sccm対20sccm、基板温度200~300℃、成膜時間3時間である。

【0036】比較例3は、噴霧熱分解法により酸化チタン結晶膜を作製したものであり、作製後にゾル溶液を担持しないものである。噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜の作製方法として、原料溶液の調整はチタンテトライソプロポキシド(TTIP)にアセチルアセトン(Hacac)をmol比(Hacac/TTIP)1.0で添加し、イソプロピルアルコールで希釈、攪拌した。成膜条件は、噴霧圧力0.3Mpa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間0.5min/回、基板温度450℃、噴霧回数200回で行った。

【0037】これら実施例、比較例における実験結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

	結晶構造	結晶形状 (柱状結晶形成の有無)	アセトアルデヒド分解時間 (20ppm → 1ppm 以下になるまで)
実施例 1	アナターゼ	有	16min
実施例 2	アナターゼ	有	15min
実施例 3	アナターゼ	有	16min
比較例 1	アナターゼ	無	60min
比較例 2	アナターゼ	無	45min
比較例 3	アナターゼ	無	180min

【0039】表2の結果から以下のことが分かる。結晶核のない状態でゾル溶液をガラス基板上に塗布し、酸化チタン結晶を作製した比較例1では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は60minで比較的良好な光触媒機能を示した。

【0040】スパッタリング法により酸化チタン結晶膜を作製し、作製後にゾル溶液を担持しない比較例2では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は45minで比較的良好な光触媒機能を示した。

【0041】噴霧熱分解法により酸化チタン結晶膜を作製し、作製後にゾル溶液を担持しない比較例3では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しているが、アセトアルデヒドの分解時間は180minであって良好な光触媒機能とはいえない。

【0042】これに対し、実施例1〜3はそれぞれ酸化チタン粉末、スパッタリング法による結晶膜、噴霧熱分解法による結晶膜を結晶核として、ゾル溶液を担持したものである。これら実施例1〜3では、結晶核から柱状結晶が形成され、光触媒機能も比較例1〜3にくらべ顕著な向上を示している。以下に、実施例1〜3の実験結果の詳細を記す。

【0043】実施例1は、ゾル溶液中に酸化チタン粉末から成る結晶核を入れ基板上に塗布し、固化、熱処理を施すことにより該結晶核から酸化チタン結晶を成長させたものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、表面観察結果より、結晶核から柱状結晶が成長している様子が確認された。そしてアセトアルデヒドの分解時間は16minで非常に高活性な光触媒機能を示した。

【0044】実施例2は、結晶核としてスパッタリング法により作製した酸化チタン結晶膜を用いたもので、ゾル溶液をこの結晶膜に塗布し、固化、熱処理を施すことにより該結晶核から酸化チタン結晶を成長させたものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、表面観察結果より結晶核から柱状結晶が成長

している様子が確認された。そしてアセトアルデヒドの分解時間は15minで非常に高活性な光触媒機能を示した。

【0045】実施例3は、結晶核として噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜を用いたもので、ゾル溶液をこの結晶膜に塗布し、固化、熱処理を施すことにより該結晶核から酸化チタン結晶を成長させたものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、表面観察結果より、結晶核から柱状結晶が成長している様子が確認された。そしてアセトアルデヒドの分解時間は16minで非常に高活性な光触媒機能を示した。

【0046】以上の実施例1〜3より、高活性な光触媒機能を発現する為には、酸化物光触媒の結晶が柱状結晶から構成されていることが有効であることが確認された。そしてこの柱状結晶は、結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を担持し、固化、熱処理することにより形成されることも確認された。なお、上記実施例1〜3では、結晶核として酸化チタン粉末、スパッタリング法による結晶膜、噴霧熱分解法による結晶膜を例に挙げたが、これ以外の結晶核として単結晶、多結晶、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜、結晶化ガラスを用いた場合でも、結晶核から柱状結晶が形成され、高活性な光触媒機能を示すことは、実験により確認済みである。また、上記実施例1〜3では、結晶核の形成およびゾル溶液の担持に用いた基板として無アルカリガラスを例に挙げたが、これ以外の基板として、織布、スポンジ様物体、または化学的腐食、機械加工等により多孔質とした物体を基板として用いた場合でも同様の結果が得られることは、実験により確認済みである。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明の酸化物光触媒は、結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状を成すことを特徴とし、該柱状結晶により酸化物光触媒薄膜を構成することで、高活性な光触媒機能を得られる。また、本発明の酸化物光触媒によれば、紫外線光源と共に筐体に組み込み空気を循環することにより臭

い成分、有害成分を分解し、空気の清浄を効率的に行い得る。また、本発明の酸化物光触媒は柱状結晶の集合体であるため、微粒子や細菌の捕獲効果も大である。さらに、本発明に係る酸化物光触媒材料は、結晶核を形成する基材となる基板に、花粉等の大型アレルギー物質と同程度の大きさの穴やみぞをつけておくことにより、上記大型アレルギー物質の捕獲効果を向上することができる等、多くの効果を奏する。また本発明に係る酸化物光触媒材料は、上記したように清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等において顕著な効果を有し、空気清浄機、脱臭機、冷暖房機等の各種空調機器あるいは清水器や水質浄化機器などの環境浄化装置に応用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

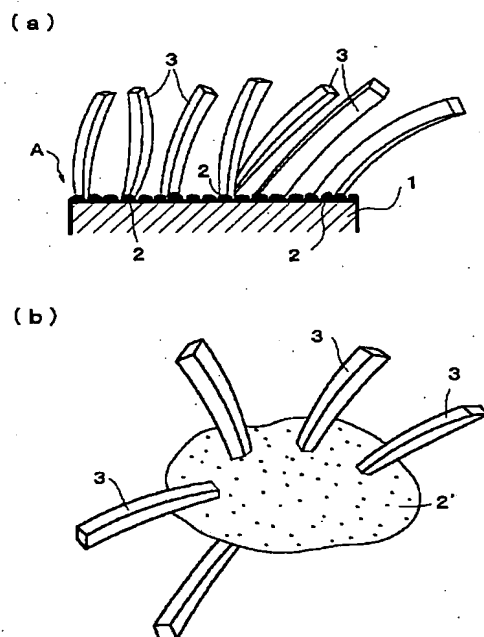
【図1】本発明に係る酸化物光触媒材料の模式図で、(a)はCVD法またはPVD法により作製した結晶膜を結晶核として用いた例、(b)は結晶核として粉体を用いた例をそれぞれ示す。

【図2】本発明に係る酸化物光触媒材料の一例の電子顕微鏡写真。

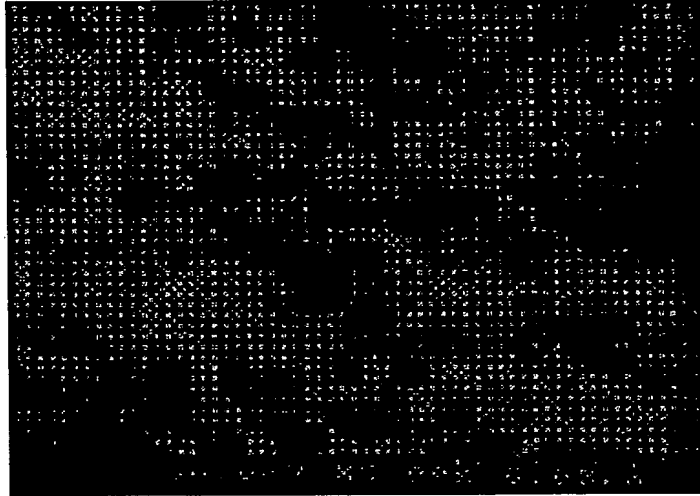
【符号の説明】

- A：酸化物光触媒材料
- 1：基板
- 2：結晶核
- 3：酸化チタン結晶（柱状結晶）

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年3月5日（2001. 3. 5）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】追加

【補正内容】

【図3】図2の電子顕微鏡写真の解像度を粗くした電子

顕微鏡写真。

【手続補正2】

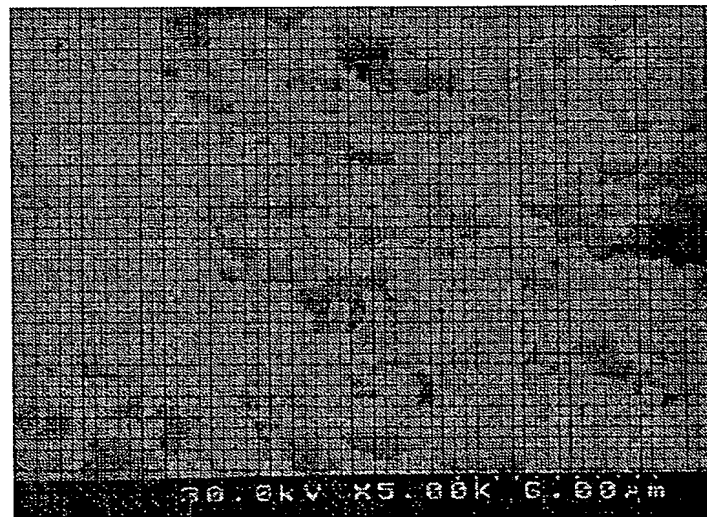
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】追加

【補正内容】

【図3】



BEST AVAILABLE COPY



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 37/02	3 0 1	C 0 3 C 17/245	A 4 K 0 2 9
			Z 4 K 0 3 0
C 0 3 C 17/245		17/25	A
		C 2 3 C 14/08	E
17/25		16/40	
C 2 3 C 14/08		F 2 4 F 7/00	A
16/40		B 0 1 D 53/36	H
F 2 4 F 7/00			G
// F 2 4 F 1/00			Z A B J
		F 2 4 F 1/00	3 7 1 Z
(71) 出願人 396023096		(72) 発明者 類家 東	
株式会社八戸インテリジェントプラザ		青森県八戸市大字市川町字長七谷地 2 番	
青森県八戸市北インター工業団地一丁目 4		672号 アンデス電気株式会社内	
番43号		(72) 発明者 富沢 知成	
(71) 出願人 501085533		青森県八戸市大字市川町字田ノ沢頭 3 番22	
佐々木 正司		号 株式会社八戸インテリジェントプラザ	
青森県八戸市大字市川町字田ノ沢頭 3 番22		内	
号 青森県機械金属技術研究所内		(72) 発明者 佐々木 正司	
(71) 出願人 501085544		青森県八戸市大字市川町字田ノ沢頭 3 番22	
天間 毅		号 青森県機械金属技術研究所内	
青森県青森市大字八ツ役字芦谷202番 4 号		(72) 発明者 天間 毅	
青森県産業技術開発センター内		青森県青森市大字八ツ役字芦谷202番 4 号	
(71) 出願人 501084732		青森県産業技術開発センター内	
千葉 昌彦		(72) 発明者 千葉 昌彦	
青森県青森市大字八ツ役字芦谷202番 4 号		青森県青森市大字八ツ役字芦谷202番 4 号	
青森県産業技術開発センター内		青森県産業技術開発センター内	
(72) 発明者 長谷川 章		F ターム (参考) 3L051 BC10	
青森県八戸市田面木字上野平16番 1 号 八		4C080 AA09 BB02 CC01 KK08 MM02	
戸工業高等専門学校内		4D048 AA19 AA22 BA07X BA41X	
(72) 発明者 赤澤 敏樹		EA01	
青森県八戸市大字八幡字八幡丁 9 番地		4G059 AA01 AB01 AB11 AC22 EA04	
(72) 発明者 中村 友字子		EB04 EB07	
青森県八戸市大字市川町字長七谷地 2 番		4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B	
672号 アンデス電気株式会社内		BA27C BA37 BA48A BC50C	
(72) 発明者 工藤 武志		BE06C CA01 CA17 CD10	
青森県八戸市大字市川町字長七谷地 2 番		DA05 EA08 EB18X EB18Y	
672号 アンデス電気株式会社内		EC22Y EC27 FA01 FA03	
		FB02 FB13 FB23 FB29 FB34	
		FB80 FC02	
		4K029 AA09 BA48 CA05 FA04	
		4K030 BB03 LA01 LA24	

---

## CLAIMS

---

[Claim 1] the configuration of a titanium oxide crystal where it grew up from the crystalline germ on a substrate constituted the shape of a column, grew up these at least one or more columnar crystals from said crystalline germ, and considered as the photocatalyst thin film -- high -- the oxide photocatalyst ingredient which has an activity photocatalyst function.

[Claim 2] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 1 characterized by having put in the crystalline nucleus into the sol solution of an organometallic compound, or having applied the sol solution of an organometallic compound to the crystalline nucleus, having solidified and heat-treated this, and growing up the above-mentioned titanium oxide crystal from said crystalline nucleus.

[Claim 3] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 2 characterized by the above-mentioned columnar crystal growing in the same direction as growth bearing of a crystalline nucleus.

[Claim 4] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-3 characterized by the above-mentioned crystalline nuclei being fine particles given in any 1 term.

[Claim 5] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-3 characterized by the above-mentioned crystalline nucleus being a single crystal given in any 1 term.

[Claim 6] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-3 characterized by the above-mentioned crystalline nucleus being any of the polycrystalline substance, the ceramics, glass ceramics, the metaled thermal oxidation film, and the oxide films on anode, or one given in any 1 term.

[Claim 7] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-3 characterized by using the crystal film formed with physical vapor deposition as the above-mentioned crystalline nucleus given in any 1 term.

[Claim 8] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-3 characterized by using the crystal film formed with chemical vapor deposition as the above-mentioned crystalline nucleus given in any 1 term.

[Claim 9] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-8 which is not based on the class of ingredient of the crystalline nucleus into which titanium oxide is grown up, but is characterized by the magnitude being 1nm - 350nm given in any 1 term.

[Claim 10] The oxide photocatalyst ingredient application article characterized by demonstrating a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc. using the oxide photocatalyst ingredient of claim 1-9 given in any 1 term.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- an oxide photocatalyst object -- setting -- especially -- high - it is related with the oxide photocatalyst ingredient with which an activity photocatalyst function is obtained, and its application article.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the oxide photocatalyst represented by titanium oxide irradiates the light of wavelength with the energy more than the band gap, discovering a photocatalyst function by optical pumping is known from the former. The manifestation device originates in producing an electron in a conduction band by optical pumping, and producing an electron hole in a valence band, by a strong reduction operation of an electron and the strong oxidation of an electron hole, disassembles the organic substance and nitrogen oxides in contact with a photocatalyst into water, carbon dioxide gas, etc., and has antifouling, deodorization, an antibacterial function, etc.

[0003] Current attention of the environmental purification approach and equipment using antifouling of such an oxide photocatalyst, deodorization, an antibacterial function, etc. is carried out. That is, it originates in environmental pollution problems, such as water pollution of these days, and air pollution. In such the actual condition, in order to attain high-performance-izing and efficient-izing of the environmental purification approach, high activation of the photocatalyst function of the oxide photocatalyst itself is called for.

[0004] In the former, the oxide photocatalyst ingredient was usually powdered, and it was used, and handling was very difficult and it was difficult to include in an environmental purge. The powder-like oxide photocatalyst was mixed with the organic binder, and it applied on the base material, since a powder-like oxide photocatalyst was fixed, in it, it heated and the bottom of ordinary temperature or also making it fix were considered, but by this approach, in order that the organic substance might cover most oxide photocatalyst most [ parts or ], the photocatalyst function had the fault of inactivating remarkably, compared with the powder itself. Since the organic substance will furthermore be disassembled by the photocatalyst function, coat reinforcement deteriorated and there was also another big problem concerning the endurance that powder will be omitted gradually. Although the fault of powdered omission is conquered when the photocatalyst object demonstrates a function only after it was exposed to the front face, and, as for a photocatalyst function, it fixes a powder-like oxide photocatalyst with an inorganic binder, as for the problem that for a wrap reason the area of a front face effective in a photocatalyst function will decrease, and a photocatalyst function will fall remarkably, a binder is not improved in some oxide photocatalysts.

[0005] The sol-gel method indicated by the sputtering method indicated by the vacuum deposition method indicated by JP,8-266910,A, JP,9-192498,A, etc., JP,8-309204,A, JP,11-12720,A, etc. as what solves the trouble of the above-mentioned powdered oxide photocatalyst, JP,7-100378,A, JP,10-180118,A, etc. is proposed. Although the trouble of the above-mentioned powdered oxide is solved and the good photocatalyst function is obtained by these advanced technology, from the point of high activation, it is not satisfactory.

[0006] Moreover, as described above, a photocatalyst function takes place in the photocatalyst body surface where light is irradiated. For this reason, the technique which controls the surface

state of a photocatalyst object for the purpose of high activation of a photocatalyst function, or the technique which controls the crystal of a photocatalyst body surface layer is known from the former. A publication-number No. 57912 [ nine to ] official report, JP,10-36144,A, the publication-number No. 57817 [ ten to ] official report, the publication-number No. 231146 [ ten to ] official report, etc. are indicated as a technique which controls the surface state of a photocatalyst object. The titanium oxide layer as a photocatalyst is formed in the front face of a glass substrate through the substrate film for direct or alkali cutoff, and the basic configuration indicated by these advanced technology forms silicon oxide in the front face of this titanium oxide layer.

[0007] By forming the silicon oxide film in porosity, or performing micro processing to the titanium oxide film or a glass substrate, these advanced technology is preparing irregularity on a front face, and is carrying out the work which raises a photocatalyst function. That is, although the area of the front face which a photocatalyst object exposes by forming detailed irregularity in a front face increases and it is said that a photocatalyst function improves, remarkable improvement is not necessarily found. Moreover, processing of a substrate, processing of the film, insertion of a substrate layer, etc. have a problem also in respect of cost.

[0008] The publication-number No. 288403 [ 2000 to ] official report is indicated as a technique which controls the crystal which constitutes a photocatalyst body surface layer. As for the basic configuration indicated by this advanced technology, the configuration of 30% or more of crystal grain is characterized by being an ellipse form or a half-ellipse form among the crystal grain of the titanium oxide with which titanium oxide is the crystal of an anatase mold, and exists in that surface section. and the thing for which the crystal of the titanium oxide of an ellipse form or a half-ellipse form is formed -- high -- an activity photocatalyst function is obtained Although it is making crystal grain into an ellipse form or a half-ellipse form, the area of the front face which a photocatalyst object exposes increases and it is said that the photocatalyst function of this improves, remarkable improvement is not necessarily found.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] although the oxide photocatalyst formed by controlling the crystal which constitutes control of the oxide photocatalyst formed by the various production approaches and a photocatalyst body surface condition and the surface layer section of a photocatalyst object in the conventional technique mentioned above shows the good photocatalyst function, respectively -- further -- high -- the oxide photocatalyst which has an activity photocatalyst function is called for.

[0010] Such conventionally, in view of the situation, the invention-in-this-application person etc. put the chief aim on high activation of the oxide photocatalyst by crystal form-like control, and considered production of an oxide photocatalyst wholeheartedly with various processes, such as a CVD method and PVD, and the sol-gel method using an organometallic compound. consequently, the thing which the shape of crystal form of the titanium-oxide crystal grown up from the crystalline nucleus by putting in the crystalline nucleus produced from various processes, such as a CVD method or PVD, into the sol solution which consists of an organometallic compound, or solidifying and heat-treating [ apply and ] a sol solution to said crystalline nucleus, and growing up a titanium-oxide crystal from said crystalline nucleus constitutes for a columnar crystal -- high -- the knowledge of an activity photocatalyst function being obtained carries out, and it came to complete this invention.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That is, let it be a summary for the configuration of a titanium oxide crystal according to claim 1 where it grew up from the crystalline germ on a substrate like to have constituted the shape of a column, to have grown up these at least one or more columnar

crystals from said crystalline germ, and to have used this invention as the photocatalyst thin film.  
[0012] Hereafter, this invention is explained concretely. The oxide photocatalyst ingredient of this invention is characterized by producing an oxide photocatalyst with the sol-gel method which used various processes and organometallic compounds, such as a CVD method and PVD, and putting in the crystalline nucleus produced to various processes, such as a CVD method and PVD, into the sol solution of an organometallic compound, or solidifying and heat-treating [ apply and ] the sol solution of an organometallic compound in said crystalline nucleus, and growing up a titanium oxide crystal from said crystalline nucleus. Here, with solidification, heat desiccation may only be carried out, other heat components may be added, or water may be added and gelled.

[0013] In the oxide photocatalyst of above-mentioned this invention, any of \*\*\*\*, a single crystal, the polycrystalline substance, the ceramics, glass ceramics, the metaled thermal oxidation film, and an oxide film on anode are sufficient as the crystalline nucleus which applies the crystalline nucleus or sol solution thrown in in a sol solution. Moreover, the crystal film produced by the CVD method and PVD may be used as a crystalline nucleus. Moreover, the magnitude of the crystalline nucleus into which these titanium oxide crystals are grown up is good in it being 1nm - 350nm irrespective of the class of the crystalline-nucleus matter.

[0014] As mentioned above, this invention characterizes the sol solution which consists of an organometallic compound as solidification, and it is characterized by growing up a titanium oxide crystal from a crystalline germ more for heat-treating. The configuration of a titanium oxide crystal where it was made to grow up from this crystalline germ is pillar-shaped, and it is characterized by to grow up one or more columnar crystals on a crystalline germ at least, and this crystalline germ and the columnar crystal grown up on it growing up to be the same bearing. In this invention, what was united as that to which this columnar crystal is straightly extended in the direction of a vertical, including a prismatic form, cylindrical, and cylindrical \*\* as the configuration of a titanium oxide crystal is pillar-shaped, the thing extended in the shape of an inclination, the extended thing, the thing which branches in the shape of a branch and is extended, and two or more columnar crystals grew curving is included.

[0015] In an oxide photocatalyst, high activation of a photocatalyst function can be attained by growing up the titanium oxide crystal which puts in the crystalline nucleus produced to various processes, such as a CVD method and PVD, into the shape of above crystal form, i.e., the sol solution of an organometallic compound, or solidifies and heat-treats [ apply and ] a sol solution to this crystalline nucleus, and accomplishes a columnar crystal from this crystalline nucleus.

[0016] Moreover, the various application articles which demonstrate a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc. using the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention can be offered. As an example of this application article, various products called environmental purges, such as various air-conditioning equipment or the Shimizu machines, such as an air cleaner, a deodorization machine, and an air conditioning machine, and a water quality purification device, can be raised, for example.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail, referring to a drawing. Drawing 1 (a) and (b) show the mimetic diagram of an example of the operation gestalt of the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention. The growth mimetic diagram of the titanium oxide crystal (columnar crystal) 3 when the crystal film produced by the CVD method or PVD is used for drawing 1 (a) as a crystalline germ 2 on the substrate 1 of various kinds, such as fiber which has glass, a metal, or network structure, and drawing 1 (b) are the growth mimetic diagrams of the titanium oxide crystal (columnar crystal) 3 at the time of using \*\*\*\* as crystalline-germ 2'. Drawing 2 shows the electron microscope photograph of an example of the operation

gestalt of the oxide photocatalyst concerning this invention. the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention was mentioned above -- as -- high -- in order to solve a technical problem called oxide photocatalyst production which shows an activity photocatalyst function A chief aim is put on high activation of the oxide photocatalyst by crystal form-like control. And a CVD method, Its attention is paid to production of an oxide photocatalyst with various processes, such as PVD, and the sol-gel method using an organometallic compound. Consequently, high activation of a photocatalyst function is realized by growing up the titanium oxide crystal put in a crystalline nucleus into the sol solution of an organometallic compound, or solidify and heat-treat [ apply and ] a sol solution to a crystalline nucleus, and the shape of whose crystal form constitutes the shape of a column from this crystalline nucleus.

[0018] As shown in drawing 1 (a) and (b), the oxide photocatalyst of this invention is characterized by growing up the titanium oxide crystal (columnar crystal) 3 of the shape of at least one or more column from the crystalline germ 2 on a substrate 1. Moreover, that the column-like titanium oxide crystal is formed can check clearly from the electron micrograph of drawing 2. The configuration united with the columnar crystal as a prism, the shape of crystal form of cylindrical \*\*, the shape of crystal form of the arborescence which branched, and two or more columnar crystals grew is included so that it may see here.

[0019] The titanium oxide crystal 3 grown up from a crystalline germ 2 is produced with the sol solution which consists of an organometallic compound. Usually, it is in the condition that a crystalline nucleus and the matter which changes do not exist, and when the sol solution which consists of an organometallic compound is applied on a substrate and solidification and heat treatment are performed, the titanium oxide crystal formed is granular. On the other hand, the oxide photocatalyst of this invention forms, unique shape of crystal form, i.e., columnar crystal, which grew up to be a lengthwise direction to the substrate 1. When it is made to crystallize in the solidification process of the sol solution in the titanium oxide crystal producing method, the columnar crystal's already being formed at the time, and the pillar-shaped titanium oxide crystal 3 of the shape of crystal form before heat treatment and an analog being formed with evaporation of the residual organic substance in a next heat treatment process is check ending. Moreover, although a column-like titanium oxide crystal is formed also about the case where heat-treated by having made it gel in the solidification process of a sol solution, and it is made to escape with the organic substance, the photocatalyst function is not so good. Therefore, it is desirable to make it crystallize in the solidification process of a sol solution. Although it is not clear about the reason the shape of crystal form which grows from a crystalline germ constitutes the shape of a column, in a titanium oxide crystal growth process, it is clear to influence greatly in the shape of [ of the titanium oxide with which the existence of the existence of the crystal used as the seed crystal, i.e., the nucleus, to which crystal growth is urged is formed ] crystal form. Moreover, it is also observed that the titanium oxide crystal 3 formed on a crystalline germ 2 from this is almost growing in bearing and this direction of a crystalline germ 2. However, although frequency is low, as for a certain thing, what grows up to be bearing different very rarely from a crystalline nucleus is check ending.

[0020] It is as above-mentioned that a photocatalyst function takes place in a photocatalyst body surface. Since most is formed in the lengthwise direction to the substrate 1 as countless existence of the columnar crystal 3 obtained by this invention is recognized in an oxide photocatalyst ingredient A front face and it is shown in drawing 1 (a), it is clear that the area which the photocatalyst body surface which contributes to a photocatalyst function exposes increases as compared with a granular crystal. Since it is such, it is thought that a photocatalyst function is high-activated. Moreover, if many columnar crystals which grew up to be a longitudinal direction to the substrate 1 for the same reason exist, it also turns out that a photocatalyst function falls at the rate.

[0021] In order that the crystalline nucleus 2 into which the titanium oxide crystal 3 is grown up may form the shape of unique crystal form, it is as above-mentioned to have done big effect. Any of a single crystal, the polycrystalline substance, \*\*\*\*, the ceramics, the metaled thermal oxidation film, and an oxide film on anode are sufficient as the class of this crystalline nucleus 2. The titanium oxide crystal which accomplishes a columnar crystal being obtained from a crystalline nucleus also about the case having put the crystalline nucleus mentioned here into the sol solution of an organometallic compound, or having applied the sol solution of an organometallic compound, and it solidifying and heat-treating to this crystalline nucleus is actual proof ending.

[0022] Moreover, even if it produces the crystal film, i.e., a crystalline germ, on a substrate 1 by the CVD method or PVD and grows up a titanium oxide crystal by the same approach as the above, the titanium oxide crystal which accomplishes a columnar crystal being obtained from a crystalline germ is actual proof ending.

[0023] The magnitude of the crystalline nucleus 2 into which the titanium oxide crystal 3 is grown up is good to limit to 1nm - 350nm for the following reasons. That is, if a crystalline germ is smaller than 1nm, it is possible to grow up without the influencing the titanium oxide crystal which grows on a crystalline germ by detailed-ization of a crystalline germ. Moreover, even if a crystalline nucleus becomes larger than 350nm, the same thing can be considered by big and rough-ization of a crystalline nucleus. That is, in order that a titanium oxide crystal may accomplish a columnar crystal, it can say that the magnitude of an effective crystalline nucleus is 1nm - 350nm.

[0024] solidifying and heat-treating the configuration of the above crystals, i.e., the sol solution of an organometallic compound, and forming a columnar crystal from a crystalline nucleus – high – the oxide photocatalyst which discovers an activity photocatalyst function can be obtained. And when the oxide photocatalyst ingredient of this invention is built into a housing and circulates through air with the ultraviolet-rays light source, a stinking component and an injurious ingredient being decomposed and clarification of air being performed efficiently is check ending. Moreover, application being also possible for the environmental purge aiming at water purification, deodorization, antibacterial, and sterilization in addition to this is check ending by experiment.

[0025]

[Example] Hereafter, an example is explained. The titanium oxide crystal 3 was formed on the crystalline nucleus 2 by applying the sol solution which puts in a crystalline nucleus into the sol solution which consists of an organometallic compound in the substrate 1 front face with neutral detergent, isopropyl alcohol; and pure water, using the alkali free glass which performed washing processing as a substrate 1, or changes from an organometallic compound to a crystalline nucleus, and performing solidification and heat treatment.

[0026] As the adjustment approach of the sol solution which consists of an organometallic compound, butanediol:45g, H<sub>2</sub>O:0.6g, and nitric-acid:0.4g were mixed, and it was dropped, stirring titanium tetra-isopropoxide (it being described as Following TTIP) 5g in this solution, and stirred in ordinary temperature after that for 4 hours.

[0027] Thus, the titanium oxide crystal was formed on the crystalline nucleus by applying the sol solution which is the above, made and was obtained to the crystalline nucleus which put the crystalline nucleus produced by the various producing methods into the obtained sol solution, or was produced by the various producing methods, and performing solidification and heat treatment at it. Solidification was performed in the dryer on the attainment temperature of 150 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours. Heat treatment was performed in the electric furnace on the programming rate of 10 degrees C / min, the attainment temperature of 550 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours.

[0028] Thus, the obtained oxide photocatalyst ingredient was made into the sample, and the

decomposition trial of the acetaldehyde which is harmful matter was carried out as evaluation of a photocatalyst function. After a test method pays the oxide photocatalyst ingredients produced first to a 20l. glass container and permutes the inside of a container by the controlled atmosphere, it pours in acetaldehyde gas into a container so that it may be set to 20 ppm. Next, the oxide photocatalyst was irradiated by the black light and time amount until acetaldehyde concentration is set to 1 ppm or less was measured with the gas monitor.

[0029] Moreover, the X diffraction performed crystal structure analysis of the oxide photocatalyst in the above-mentioned sample. The scanning electron microscope (SEM) performed surface observation of an oxide photocatalyst. The experiment conditions in an example and the example of a comparison are shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

[0031] The example 1 used titanium oxide powder as a crystalline nucleus. This crystalline germ was put in into the sol solution adjusted as mentioned above, or said sol solution was applied to this crystalline germ, and the titanium oxide crystal was grown up as mentioned above. It was dropped slowly, stirring the solution which melted TTIP:7g (0.025 mols) to 1-propanol 50ml to distilled water in ordinary temperature as the adjustment approach of titanium oxide powder, and stirred after dropping for 1 hour, suction filtration was given, and it dried at 110 degrees C one whole day and night. The mortar ground the dry thing and it heat-treated with the electric furnace at 600 degrees C for 2 hours.

[0032] Using the titanium oxide crystal film produced by the sputtering method as a crystalline germ, the example 2 applied the sol solution on this crystal film, and grew up the titanium oxide crystal. As production conditions for the crystal film by the sputtering method, it is flow rate 20sccm pair 20sccm [ of titanium metal of 99.995% or more of use target purity, impression power 1500W, the spatter pressure of 10.0Pa, an argon, and oxygen ], substrate temperature [ of 200-300 degrees C ], and membrane formation time amount 3 hours. It was checked that the crystal film obtained by such sputtering method is constituted from a crystal with a magnitude of 10nm - 60nm by surface observation.

[0033] Using the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition as a crystalline germ, the example 3 applied the sol solution on this crystal film, and grew up the titanium oxide crystal. As the production approach of the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, adjustment of a raw material solution added the acetylacetone (Hacac) by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to titanium tetraisopropoxide (TTIP), and diluted and stirred it by isopropyl alcohol. Membrane formation conditions were performed by atomizing-pressure 0.3Mpa, amount of



spraying 1.0 ml/sec, spraying time amount 0.5min / time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying. It was checked that the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition is constituted from a crystal with a magnitude of 30nm - 100nm by surface observation.

[0034] The example 1 of a comparison applies a sol solution on a glass substrate in the condition that there is no crystalline germ, and produces a titanium oxide crystal.

[0035] The example 2 of a comparison produces the titanium oxide crystal film by the sputtering method, and does not support a sol solution after production. As production conditions for the crystal film by the sputtering method, it is flow rate 20sccm pair 20sccm [ of titanium metal of 99.995% or more of use target purity, impression power 1500W, the spatter pressure of 10.0Pa, an argon, and oxygen ], substrate temperature [ of 200-300 degrees C ], and membrane formation time amount 3 hours.

[0036] The example 3 of a comparison produces the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, and does not support a sol solution after production. As the production approach of the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, adjustment of a raw material solution added the acetylacetone (Hacac) by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to titanium tetraisopropoxide (TTIP), and diluted and stirred it by isopropyl alcohol. Membrane formation conditions were performed by atomizing-pressure 0.3Mpa, amount of spraying 1.0 ml/sec, spraying time amount 0.5min / time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying.

[0037] The experimental result in these examples and the example of a comparison is shown in Table 2.

[0038]

[Table 2]

[0039] The result of Table 2 shows the following things. Applying the sol solution on the glass substrate in the condition that there is no crystalline germ, in the example 1 of a comparison which produced the titanium oxide crystal, the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and the resolving time of an acetaldehyde showed the comparatively good photocatalyst function by 60min.

[0040] Producing the titanium oxide crystal film by the sputtering method, in the example 2 of a comparison which does not support a sol solution after production, the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and the resolving time of an acetaldehyde showed the comparatively good photocatalyst function by 45min.

[0041] Although the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function in the example 3 of a comparison which produces the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, and does not support a sol solution after production, the resolving time of an acetaldehyde is 180min and cannot be said as a good photocatalyst function.

[0042] On the other hand, examples 1-3 support a sol solution by using titanium oxide powder, the crystal film by the sputtering method, and the crystal film by evaporative decomposition as a crystalline nucleus, respectively. In these examples 1-3, a columnar crystal is formed from a crystalline nucleus and the photocatalyst function also shows remarkable improvement compared with the examples 1-3 of a comparison. Below, the detail of the experimental result of examples 1-3 is described.

[0043] An example 1 puts in the crystalline germ which consists of titanium oxide powder into a sol solution, and applies it on a substrate, and a titanium oxide crystal is grown up from this crystalline germ by performing solidification and heat treatment. The crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and signs that the columnar crystal was growing from the crystalline nucleus were checked from the surface observation result. and the resolving time of an acetaldehyde -- 16min -- very much -- high -- the activity photocatalyst function was shown.

[0044] An example 2 is a thing using the titanium oxide crystal film produced by the sputtering method as a crystalline germ, applies a sol solution to this crystal film, and grows up a titanium oxide crystal from this crystalline germ by performing solidification and heat treatment. The crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and signs that the columnar crystal was growing from the crystalline nucleus from the surface observation result were checked. and the resolving time of an acetaldehyde -- 15min -- very much -- high -- the activity photocatalyst function was shown.

[0045] An example 3 is a thing using the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition as a crystalline germ, applies a sol solution to this crystal film, and grows up a titanium oxide crystal from this crystalline germ by performing solidification and heat treatment. The crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and signs that the columnar crystal was growing from the crystalline nucleus were checked from the surface observation result. and the resolving time of an acetaldehyde -- 16min -- very much -- high -- the activity photocatalyst function was shown.

[0046] the above examples 1-3 -- high -- in order to discover an activity photocatalyst function, it was checked that it is effective that the crystal of an oxide photocatalyst consists of columnar crystals. And being formed by this columnar crystal's supporting the sol solution of an organometallic compound, and solidifying and heat-treating it to a crystalline nucleus, was also checked. in addition, in the above-mentioned examples 1-3, although titanium oxide powder, the crystal film by the sputtering method, and the crystal film by evaporative decomposition were mentioned as the example as a crystalline germ, even when a single crystal, the polycrystalline substance, the ceramics, the metaled thermal oxidation film, an oxide film on anode, and glass ceramics are used as crystalline germs other than this, a columnar crystal forms from a crystalline germ -- having -- high -- finishing [ that an activity photocatalyst function is shown / a check by experiment ] -- it is . Moreover, although alkali free glass was mentioned as the example in the above-mentioned examples 1-3 as a substrate used for formation of a crystalline nucleus, and support of a sol solution, the same result's being obtained even when the body made into porosity by textile fabrics, the sponge Mr. body or chemical corrosion, machining, etc. is used as a substrate as substrates other than this is check ending by experiment.

[0047]

[Effect of the Invention] the oxide photocatalyst of this invention being characterized by the shape

of crystal form of the titanium oxide crystal grown up from the crystalline germ constituting the shape of a column, as explained above, and constituting an oxide photocatalyst thin film with this columnar crystal -- it is -- high -- an activity photocatalyst function is obtained. Moreover, according to the oxide photocatalyst of this invention, by including in a housing and circulating through air with the ultraviolet-rays light source, a stinking component and an injurious ingredient are decomposed and clarification of air can be performed efficiently. Moreover, since the oxide photocatalyst of this invention is the aggregate of a columnar crystal, the capture effect of a particle or bacteria is also size. Furthermore, the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention does so much effectiveness -- the capture effect of the above-mentioned large-sized allergy matter can be improved -- by attaching the hole and groove of magnitude comparable as large-sized allergy matter, such as pollen, to the substrate used as the base material which forms a crystalline nucleus. Moreover, as described above, in a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc., it has remarkable effectiveness, and the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention can be applied to environmental purges, such as various air-conditioning equipment or the Shimizu machines, such as an air cleaner, a deodorization machine, and an air conditioning machine, and a water quality purification device.